



Aplicação dos Modelos de Freundlich e Langmuir na Adsorção de Fósforo em Solos Orizícolas Catarinense⁽¹⁾.

Marcia Aparecida Simonete⁽²⁾; Paulo Roberto Ernani⁽³⁾; Camila Adaime Gabriel⁽⁴⁾; Letícia Moro⁽⁵⁾; Aderbal Almeida Rocha⁽⁶⁾; André Felipe Hess⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq e Universidade do Estado de Santa Catarina.

⁽²⁾ Pós-doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV), Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Av. Luiz de Camões, 2090. CEP 88520-000 Lages, SC; maapasi@ig.com.br; ^(3, 7) Professor do CAV/UDESC; paulorobertoernani@gmail.com; a2afh@cav.udesc.br; ⁽⁴⁾ Aluna especial do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo CAV/UDESC; camilaadaimegabriel@gmail.com; ⁽⁵⁾ Doutoranda do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, CAV/UDESC; leticia_moro@hotmail.com; ⁽⁶⁾ Professor do Instituto Federal de São Paulo, Campus Capivari. Avenida Dr. Ênio Pires de Camargo, 2971 São João Batista, CEP 13360-000 Capivari, SP; aderbalrocha@gmail.com

RESUMO: A adsorção de fósforo (P) pelo solo é um dos principais fenômenos que afeta sua disponibilidade para as plantas, principalmente em solos alagados. Deste modo, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a adequação dos modelos matemáticos de isotermas para descrever a adsorção fósforo em amostras, da camada de 0-20 cm, de seis solos catarinense utilizados no cultivo de arroz irrigado. As concentrações de P das soluções de equilíbrio foram baseadas nos valores de P remanescente, sendo os dados de P sorvido e P solução submetidos ao ajuste das equações de Langmuir e Freundlich. Os modelos de adequaram-se aos valores de P adsorvidos pelos solos OXs, GXbd-G, CXbd-J e CXbd, em toda a faixa de concentração estudada. Os parâmetro parâmetros CMAP (b) e K, dos modelos Langmuir e Freundlich, respectivamente, e o P-rem podem ser utilizados na estimativa de adsorção de P desses solos.

Termos de indexação: *Oryza sativa*, isotermas, solos alagadas.

INTRODUÇÃO

Em solos sazonalmente alagados a alternância nas condições de oxidação e redução determina modificações na fase sólida mineral do solo e na dinâmica dos elementos altamente reativos como o P. Essas modificações são dependentes das características mineralógicas dos solos, onde solos com diferentes características podem também proporcionar diferentes formas de P no solo.

Estudos de adsorção de P podem ser adequados para prever o comportamento do P adsorvidos no solo. Dentre os modelos de isotermas existentes que descrevem a adsorção de íons no solo, os mais utilizados são os propostos por Langmuir e Freundlich. De acordo com Nascimento & Fontes (2004) essas equações, embora não esclareçam sobre os mecanismos químicos associados à adsorção, são facilmente aplicáveis para adsorção

de quaisquer íons pelo solo com a vantagem de fornecer informações que possam ser relacionadas às propriedades dos solos.

O trabalho tem como objetivos determinar parâmetros de adsorção de P, em amostras de solos utilizados no cultivo de arroz irrigado por alagamento do Estado de Santa Catarina.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados seis solos utilizados para o cultivo do arroz irrigado do Estado de Santa Catarina: Organossolo Háplico sáprico típico (OXs), coletado em Jaguaruna; Gleissolo Háplico tb distrófico típico (GXbd), coletados em Gaspar (G) e em Itajaí (I); Cambissolo Háplico tb distrófico típico (CXbd), coletados em Jacinto Machado (J), Itajaí (I) e em Pouso Redondo (P). Após a coleta, as amostras superficiais (0-20 cm) foram caracterizadas segundo Tedesco et al. (1995); frações de Fe por ditionito (Mehra & Jackson, 1960) e oxalato a pH 3,0 e 6,0 (Schwertmann, 1964); e P remanescente (P-rem) (Alvarez et al., 2000), cujos resultados encontram-se na **tabela 1**.

Baseando-se nos valores de P-rem foram escolhidas as concentrações de P das soluções de equilíbrio (mg L^{-1}), a quais foram 0, 8, 12, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 para o solo GXbd-G com P-rem entre 30 a 44 mg L^{-1} ; 0, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 65, 80, 95 e 110, para os solos CXbd-I e CXbd-J com P-rem entre 19 a 30 mg L^{-1} ; e 0, 7,5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 110, 130 e 150, para os solos OXs, GXbd-I e CXbd-P com P-rem entre 10 a 19 mg L^{-1} . Amostras, em trélicas, dos referidos solos foram adicionadas as respectivas concentrações de P na relação solo:solução 1:10, agitadas por 16 h, centrifugas e determinado o P na solução pelo método de Murphy & Riley (1962). Os dados de P adsorvido e P solução foram submetidos ao ajuste da equação de Langmuir e de Freundlich, respectivamente:

$$P_{\text{adsorvido}} = (a \times b \times P_{\text{solução}}) / (1 + a \times P_{\text{solução}})$$

onde: $P_{\text{adsorvido}}$ = quantidade de P adsorvido por unidade de massa de solo (mg g^{-1}); a = constante relacionada com energia de ligação (mg L^{-1}); b = capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) (mg



g^{-1}); e $P_{solução}$ = concentração de P na solução em equilíbrio ($mg L^{-1}$).

$$P_{adsorvido} = k \times P_{solução}^{1/n}$$

onde: $P_{adsorvido}$ = quantidade de P adsorvido por unidade de massa de solo ($mg g^{-1}$); $P_{solução}$ = concentração de P na solução de equilíbrio ($mg L^{-1}$); k = constante de Freundlich, que pode sugerir a adsorção de P no solo ($mg g^{-1}$); e n = parâmetro adimensional, que indica a afinidade do solo pelo P.

As quantidades de P adsorvido, obtidas a partir dessas equações, foram comparadas às obtidas experimentalmente, verificando-se o ajuste dos modelos aos dados experimentais; e parâmetros b e K correlacionados com alguns atributos dos solos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich adequaram-se aos valores de P adsorvido para a maioria dos solos, exceto para os solos GXdb-I e CXbd-I, onde a partir das doses de 50 e 75 $mg kg^{-1}$ de P, respectivamente, os dois modelos superestimaram a quantidade de P adsorvido (**Figura 1**). Nas doses intermediárias o modelo de Langmuir estimou maiores valores de P adsorvido que o de Freundlich em todos os solos. Já para as maiores doses ocorreu o inverso, ou seja, o modelo de Freundlich estimou maiores quantidades de P adsorvido do que o de Langmuir.

Foi constatada correlações negativas entre os parâmetros que estimam a CMAP (b e K) e o P-rem ($r = -0,78^{**}$ e $-0,81^{**}$, respectivamente), indicando uma relação inversa entre esses parâmetros. Isto já era esperado, uma vez que os solos estudados apresentam considerável teor de argila e/ou óxidos de Fe_{ox3} e Fe_{ox6} , os quais respondem pela maior parte de adsorção de P nos solos.

Nos solos estudados houve ampla variação dos parâmetros b e k dos respectivos modelos de Langmuir e Freundlich, os quais podem prever a capacidade de adsorção de P no solo. A amplitude máxima pode ser observada entre o GXbd-G ($b=0,419$ e $k= 0,185 mg g^{-1}$) e o OXs ($b=1,450$ e $k= 0,446 mg g^{-1}$) (**Tabela 1**). A maior CMAP encontra para o OXs pode estar associada ao seu caráter aniônico, que por via de pontes de cátions como Al, Fe e Ca associados podem reter o P. Neste sentido, Almeida et al. (2003). Encontrou correlações positivas entre a adsorção de P e o teor de MO, em solos que seu teor é elevado.

O atributo argila, quando considerado todo o grupo de solos, não apresentou correlação com a CMAP (b) e k ($r = -0,17$ e $0,12$, respectivamente), entretanto, quando considerado apenas os cinco solos minerais (exclusão do OXs), o atributo correlacionou-se significativamente ($r = 0,71^{**}$ e $0,84^{**}$, respectivamente). A maior CMAP do OXs

provavelmente está relacionada principalmente ao maior conteúdo de Fe_{ox6} (**Tabela 1**). Ranno et al. (2007) indicaram que a correlação positiva e significativa ($R^2 = 0,81$) entre o teor de argila e a CMAP demonstra a dependência do processo de adsorção de P e da dinâmica deste elemento com a presença de colóides no solo.

CONCLUSÕES

Os modelos de Langmuir e de Freundlich adequam-se aos valores de P adsorvidos pelos solos OXs, GXbd-G, CXbd-J e CXbd, em toda a faixa de concentração estudada.

Os parâmetros CMAP (b) e K , dos respectivos modelos Langmuir e Freundlich, e o P remanescente são variáveis capazes de caracterizar a adsorção de P pelos solos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J.A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfato em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:989-1002, 2003.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *Boletim Informativo, SBCS*, 25:27-32, 2000.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P.A. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27:31-36, 1962.
- NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28:965-971, 2004.
- RANNO, S.K.; SILVA, L.S. & MALLMANN, F.J.K. Fracionamento do fósforo inorgânico em solos de várzea do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 13:47-54, 2007.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraction mit Ammoniuoxalat-losung. *Pflanzenenerhähr Boden*, 105:194-202, 1964.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)



Tabela 1 - Atributos das amostras dos solos da camada de 0-20 cm, originárias de lavouras cultivadas com arroz no sistema de alagamento no Estado de Santa Catarina.

Atributos	Solo ^{1/}					
	OXs	GXbd-G	GXbd-I	CXbd-JM	CXbd-I	CXbd-PR
pH (H ₂ O)	5,6	4,7	4,6	5,3	5,0	4,8
MO (g kg ⁻¹)	218	42	35	37	16	23
P-rem. (mg L ⁻¹) ^{2/}	13	34	15	20	27	18
CMAP (mg g ⁻¹) ⁽³⁾	1450	419	849	590	693	823
a (L mg ⁻¹) ^{3/}	0,430	0,810	0,669	0,519	0,517	0,796
K (mg g ⁻¹) ^{4/}	0,446	0,185	0,354	0,212	0,257	0,328
n ^{4/}	4,114	3,548	4,174	3,532	2,396	4,251
Fe _{ox6} (g kg ⁻¹) ^{5/}	3,76	1,10	1,84	3,02	1,25	1,82
Fe _{ox3} (g kg ⁻¹) ^{5/}	10,03	5,59	7,97	14,79	7,11	8,29
Fe _d (g kg ⁻¹) ^{6/}	11,83	13,03	13,51	41,58	17,65	15,63
P Mehlich 1 (mg L ⁻¹)	3,41	2,74	6,22	2,05	5,43	3,43
K (cmol _c dm ⁻³)	0,83	0,30	0,89	0,81	0,46	0,67
Ca (cmol _c dm ⁻³)	10,89	0,73	2,70	6,02	2,10	4,00
Mg (cmol _c dm ⁻³)	4,71	0,72	1,42	2,83	0,95	1,56
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,05	0,05	0,05	0,06	0,08	0,05
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,00	0,32	1,02	0,34	0,39	0,70
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	10,90	10,58	15,40	4,90	9,70	9,70
CTC _{pH7} (cmol _c dm ⁻³)	27,38	12,70	20,48	14,56	13,68	16,68
Argila (g kg ⁻¹)	181	299	670	288	270	427
Silte (g kg ⁻¹)	73	371	271	229	386	291
Areia (g kg ⁻¹)	746	350	59	483	344	282

^{1/} OXs: Organossolo Háplico Sáprico típico-Jaguaruna; GXbd-G: Gleissolo Háplico tb Distrófico típico; GXbd-I: Gleissolo áplico tb Distrófico típico-Itajaí; CXbd-JM: Cambissolo Háplico tb Distrófico típico-Jacinto Machado; CXbd-I: Cambissolo Háplico tb Distrófico típico-Itajaí; CXbd-PR: Cambissolo Háplico tb Distrófico típico- Pouso Redondo.^{2/} Fósforo remanescente.^{3/} Parâmetros da isoterma de Langmuir, sendo CMAP a capacidade máxima de adsorção de P (parâmetro b) e a a constante relacionada à energia de adsorção. ^{4/} Parâmetros da isoterma de Freundlich, sendo k constante que pode sugerir a adsorção de P no solo e a n constante adimensional que indica a afinidade do solo pelo P. ^{5/} Óxido de ferro livre extraído por oxalato a pH 6 e 3, respectivamente. ^{6/} Óxido de ferro extraído por ditionito.

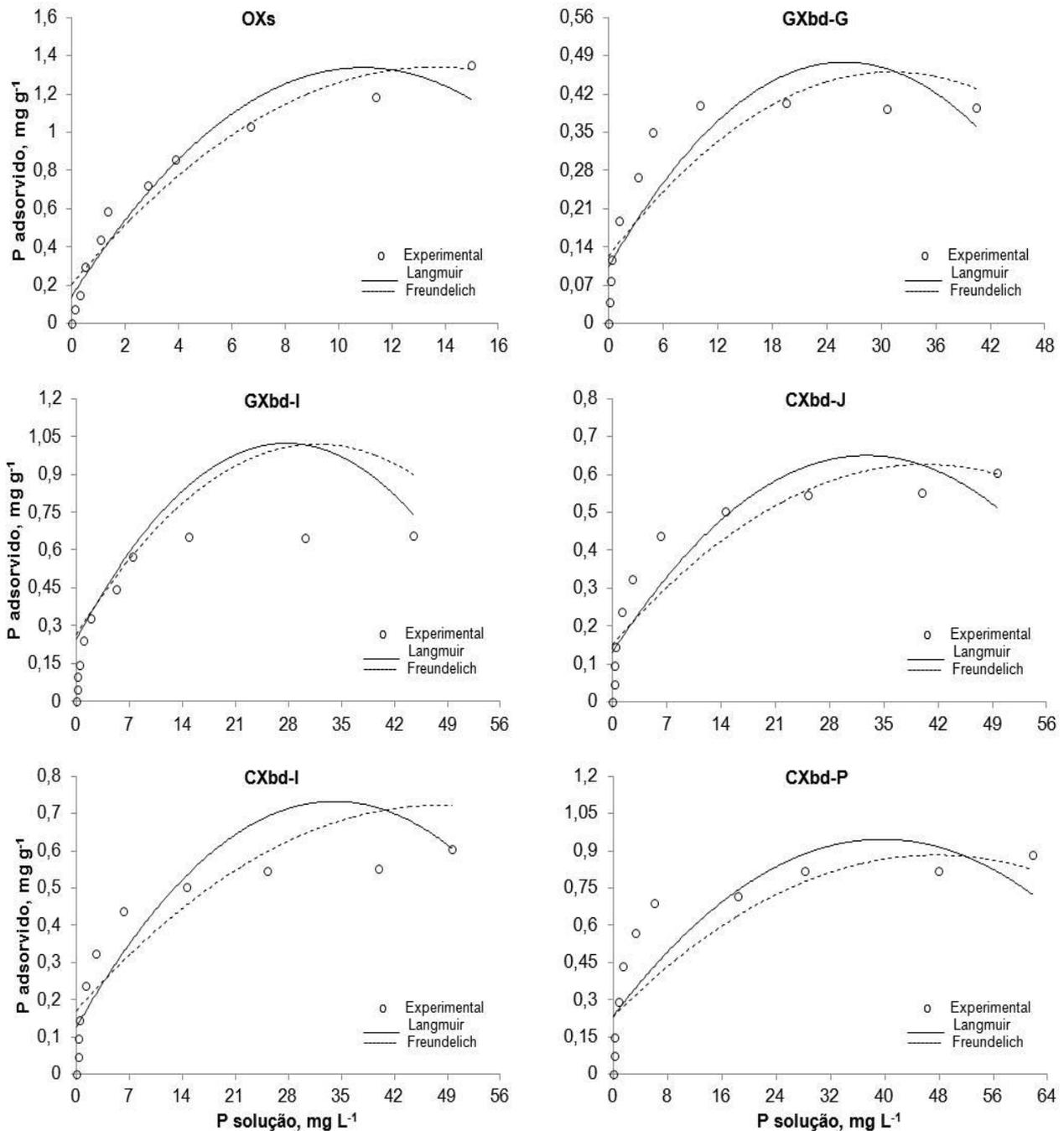


Figura 1 – Adsorção de fósforo, em função da concentração de equilíbrio, e curvas obtidas a partir de valores estimados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich. OXs: Organossolo Háplico Sápico típico-Jaguaruna; GXbd-G: Gleissolo Háplico tb Distrófico típico; GXbd-I: Gleissolo ápico tb Distrófico típico-Itajaí; CXbd-J: Cambissolo Háplico tb Distrófico típico-Jacinto Machado; CXbd-I: Cambissolo Háplico tb Distrófico típico-Itajaí; CXbd-P: Cambissolo Háplico tb Distrófico típico- Pouso Redondo.